

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006729

International filing date: 30 March 2005 (30.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004/105387
Filing date: 31 March 2004 (31.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

10/550021

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 3 1 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 0 5 3 8 7

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

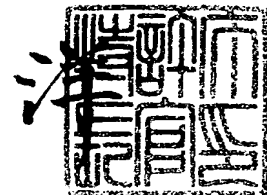
J P 2 0 0 4 - 1 0 5 3 8 7

出 願 人
Applicant(s): 三井化学株式会社

2 0 0 5 年 4 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	P0003149
【提出日】	平成16年 3月31日
【あて先】	特許庁長官殿
【発明者】	
【住所又は居所】	千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
【氏名】	土肥 靖
【発明者】	
【住所又は居所】	千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
【氏名】	筒井 俊之
【特許出願人】	
【識別番号】	000005887
【氏名又は名称】	三井化学株式会社
【代表者】	中西 宏幸
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	005278
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

(A) 下記一般式 [1] で表される第 IVB 族遷移金属化合物。

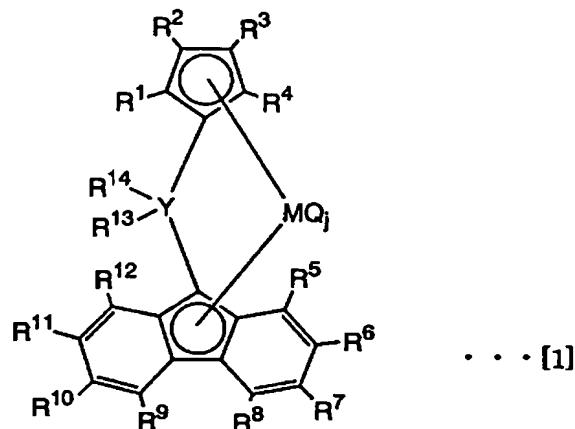
(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物

(B-2) 前記第 IVB 族遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物と

(B-3) 有機アルミニウム化合物

とから選ばれる少なくとも 1 種以上の化合物とからなるオレフィン重合用触媒の存在下にエチレンおよび α -オレフィンから選ばれる 1 種以上のモノマーを 120℃ 以上の温度で重合することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

【化 1】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 R^{13} 、 R^{14} はハロゲン含有炭素水素基、炭化水素基、ハロゲン原子、酸素含有基、窒素含有基またはケイ素含有基から選ばれ、 R^{13} 、 R^{14} は互いに結合して環を形成してもよく、 R^1 から R^{12} までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよく、M は Ti、Zr または Hf であり、Y は炭素であり、Q はハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、j は 1～4 の整数である。)

【請求項 2】

前記一般式 [1] における R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} の任意の二つ以上の置換基が総炭素数 1 から 20 の炭化水素基、ケイ素含有基であり、隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよいメタロセン化合物を含む触媒を用いることを特徴とする請求項 1 記載のオレフィン重合体の製造方法。

【請求項 3】

前記一般式 [1] における R^{13} および R^{14} はハロゲン含有炭素水素基、炭化水素基、ハロゲン原子、酸素含有基、窒素含有基またはケイ素含有基から同一または異なる組合せから選ばれる少なくとも 1 つ以上の置換基を有する置換アリール基または無置換アリール基であり、 R^{13} および R^{14} はそれぞれ同一でも異なってもよいメタロセン化合物を含む触媒を用いることを特徴とする請求項 1 記載のオレフィン重合体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】オレフィン重合体の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の構造を有するメタロセン化合物を含む触媒の存在下で、120℃オレフィンを重合する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ジルコニウムなどの遷移金属化合物と有機アルミニウムオキシ化合物（アルミノキサン）とからなるメタロセン系触媒の存在下にオレフィンを重合させる方法は代表的な例としてW. Kaminskyらによって報告されている（Adv. Organomet. chem. 1899 (1980)）。また、 α -オレフィンを立体規則的に重合する方法は、W. Kaminskyらによってアイソタクテック重合が報告（Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24, 507 (1985)）されて以来、多くの改良がなされているが重合活性の点から、あるいは立体規則性の視点から更なる改良が望まれている。このような研究の一環としてシクロペンタジエニル配位子とフルオレニル配位子を架橋したメタロセン化合物を用いたプロピレン重合がJ. A. Ewenによって報告されている（J. Am. Chem. Soc., 110, 6255 (1988)）。これらのメタロセン系触媒を用いるとオレフィンを高活性で重合させることが出来るとともに、分子量分布及び組成分布の狭いオレフィン（共）重合体が得られることが知られている。

【0003】

近年、オレフィン（共）重合体の物性に対する要求には、様々な物性を有するオレフィン（共）重合体が求められており、これを満たすオレフィン重合用触媒の出現が求められている。

【0004】

このような状況のもと、特開平1-503788号公報には、配位子としてシクロペンタジエニル基を有する遷移金属化合物であるジシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライドとメチルアルミノキサンを用いた高压高温による比較的高密度のエチレン／1-ヘキセン共重合体の製造法が記載されている。また、特開平5-320246号公報には、ジシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライドとジメチルアニリニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素を用いて高温下でエチレン／1-オクテン共重合体の製造法が記載されている。しかしながら、これらは重合活性が低く、低分子量の重合体しか得られないことから、低密度（モノマー含量が多い領域）では高分子量の重合体を得られないという問題があり、重合体を樹脂として利用する際に必要となる剛性または強度が不足することが推測される。

【特許文献1】特開平1-503788号公報

【特許文献2】特開平5-320246号公報

【非特許文献1】Adv. Organomet. chem. 1899 (1980)

【非特許文献2】Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24, 507 (1985)

【非特許文献3】J. Am. Chem. Soc., 110, 6255 (1988)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

この問題を解決するためには、重合温度を下げ、重合の際に起こる連鎖移動反応を抑制することにより、分子量を向上させることが考えられるが、その場合、重合体の融点以下で重合すれば、重合体が析出することになり、攪拌効率が低下し、生産性が著しく低下してしまう。加えて、低温ではモノマーの転化率が低く、密度が十分に下げられないという問題もある。そのため、重合体の融点以上の重合温度で重合することにより、溶液状態で重合を行うことにより、攪拌効率も低下しない。加えて、重合の除熱が容易になることにより反応制御を行うには都合がよい。また、モノマーの転化率も高く低密度化が可能である。したがって、高温での重合条件下で高分子量な重合体が重合可能な触媒の開発が

求められている。

【0006】

本発明は、上記の課題を解決するために行なわれたものであり、高温の重合条件下で、高活性で高分子量の重合体を得られ、かつモノマー含量が高く、組成分布が狭く、分子量分布が狭いオレフィン重合体の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明によれば、エチレンおよび α -オレフィンから選ばれる1種以上のモノマーとの共重合を実施する際に、重合温度を120℃以上の高温条件下でも、高分子量の重合体を得られ、かつモノマー含量が高く、狭組成分布、かつ狭分子量分布であるオレフィン重合体を得られることを見出した。

【0008】

本発明は、(A) 下記一般式[1]で表される第IVB族遷移金属化合物、

(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物

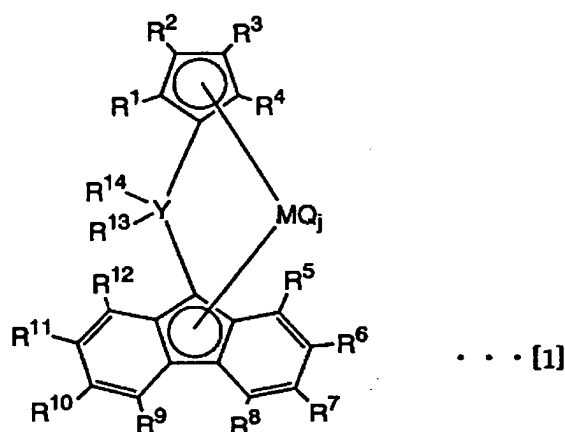
(B-2) 前記第IVB族遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物と

(B-3) 有機アルミニウム化合物、

とから選ばれる少なくとも1種以上の化合物とからなるオレフィン重合用触媒の存在下にエチレンおよび α -オレフィンから選ばれる1種以上のモノマーを120℃以上の温度で重合することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法である。

【0009】

【化1】



【0010】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 R^{13} 、 R^{14} はハロゲン含有炭素水素基、炭化水素基、ハロゲン原子、酸素含有基、窒素含有基またはケイ素含有基から選ばれ、 R^{13} 、 R^{14} は互いに結合して環を形成してもよく、 R^1 から R^{12} までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよく、MはTi、ZrまたはHfであり、Yは炭素であり、Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、jは1~4の整数である。)

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、高温の重合条件下で、高活性で高分子量の重合体を得られ、かつ該重合体はモノマー含量が高く、組成分布が狭く、分子量分布が狭いという特徴を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明のオレフィン重合で使用されるモノマーは、エチレンおよび α -オレフィンから選ばれる1種以上のモノマーであり、且つモノマーの少なくとも1種がエチレンまたはプロピレンであり、その重合反応は次の化学構造上の特徴1)~3)を備えた、上記の一般式[1]で示される架橋メタロセン化合物を含むオレフィン重合触媒の存在下で実施される。

- 1) 二つの配位子の内、一つはシクロペンタジエニル基、他の一つはフルオレニル基であり、フルオレニル基は置換フルオレニル基である。
- 2) 二つの配位子が炭素原子を含む共有結合架橋によって結合されている。
- 3) メタロセン化合物を構成する遷移金属がチタン、ジルコニウムまたはハフニウムである。

【0013】

以下、本発明の架橋メタロセン化合物の化学構造上の特徴である置換されていてもいなくてもよいシクロペンタジエニル基と、一般式[1]において R^5 から R^{12} は同時に水素ではない置換フルオレニル基について順次説明した後に、これらの特徴を持つ好ましい架橋メタロセン化合物およびその例示、本発明の架橋メタロセン化合物の製造方法、そして最後に、本発明の架橋メタロセン化合物をオレフィン重合用触媒に供する際の好ましい形態や重合方法について説明する。

【0014】

置換されていてもいなくてもよいシクロペンタジエニル基

本発明で重合方法で用いられるメタロセン化合物に用いられるシクロペンタジエニル基の一つまたは一つ以上の複数個の水素原子は、置換されていてもいなくてもよく、置換されている場合の置換基としては、総炭素数1から20の炭化水素基、ケイ素含有基が挙げられる。複数個の水素原子が置換されている場合は、置換基は相互に同一でも異なってもよい。また、総炭素数1から20の炭化水素基とは、炭素および水素のみから構成されるアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール基以外に、これらの炭素に直結した水素原子の一部がハロゲン原子、酸素含有基、窒素含有基、ケイ素含有基で置換されたものや、隣接する任意の二つの水素原子が同時に置換されて脂環族あるいは芳香族環を形成しているものも含む。なお、上記ケイ素含有基とは、例えば、シクロペンタジエニル基の環炭素がケイ素原子と直接共有結合している基のことを示し、具体的にはアルキルシリル基やアリールシリル基である。

【0015】

置換基としての総炭素数1から20の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、アリル(allyl)基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デカニル基などの直鎖状炭化水素基；イソプロピル基、*i*-ブチル基、アミル基、3-メチルペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-プロピルブチル基、1,1-プロピルブチル基、1,1-ジメチル-2-メチルプロピル基、1-メチル-1-イソプロピル-2-メチルプロピル基などの分岐状炭化水素基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの環状飽和炭化水素基；フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの環状不飽和炭化水素基；ベンジル基、クミル基などのアリール基の置換した飽和炭化水素基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基などの酸素原子含有炭化水素基、*N*-メチルアミノ基、*N,N*-ジメチルアミノ基、*N*-フェニルアミノ基などの窒素原子含有炭化水素基を挙げることができる。

【0016】

置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。また、置換基としてのケイ素含有基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基などを挙げることができる。

【0017】

置換フルオレニル基

本発明の重合方法で用いられるメタロセン化合物に用いられる置換フルオレニル基にお

いて重要なのは前記一般式 [1] の R^6 から R^{12} の同時に水素ではないことである。フルオレニル基のいずれか一つ以上の水素原子は置換されていることによって高い重合活性が発現する。置換基としては、総炭素数 1 から 20 の炭化水素基、ケイ素含有基が挙げられる。複数個の水素原子が置換されている場合は、置換基は相互に同一でも異なってもよい。また、総炭素数 1 から 20 の炭化水素基とは、炭素および水素のみから構成されるアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール基以外に、これらの炭素に直結した水素原子の一部がハロゲン原子、酸素含有基、窒素含有基、ケイ素含有基で置換されたものや、隣接する任意の二つの水素原子が同時に置換されて脂環族あるいは芳香族環を形成しているものも含む。なお、上記ケイ素含有基とは、例えば、フルオレニル基の環炭素がケイ素原子と直接共有結合している基のことを示し、具体的にはアルキルシリル基やアリールシリル基である。

置換フルオレニル基の好ましい態様は前記一般式 [1] における R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} の任意の二つ以上の置換基が総炭素数 1 から 20 の炭化水素基、ケイ素含有基である。さらに該メタロセン化合物の製造容易性やオレフィン重合活性の観点から、 R^6 と R^{11} が同一の基であるか、 R^7 と R^{10} が同一の基であることが好ましい。さらに好ましくは R^6 と R^{11} に置換基が導入された化合物、 R^7 と R^{10} に置換基が導入された可能物、 R^6 、 R^7 、 R^{10} 、 R^{11} の 4 つに置換基が導入された化合物が好ましい。具体的に挙げると、 R^6 と R^{11} に置換基が導入された化合物としては 2,7-ジtert-ブチルフルオレン、 R^7 と R^{10} に置換基が導入された化合物としては 3,6-ジtert-ブチルフルオレン、 R^6 、 R^7 、 R^{10} 、 R^{11} の 4 つに置換基が導入された化合物としてはオクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレン等が挙げられる。

【0018】

炭素原子含有の共有結合架橋

シクロペンタジエニル基とフルオレニル基を結ぶ結合の主鎖部は、炭素原子を一つ含む 2 価の共有結合架橋である。より具体的に述べるならば、 $-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、シクロヘキシリデン基、シクロペンチリデン基などの炭素原子数が 2 ～ 20 の飽和炭化水素基や、 $-CH(C_6H_5)-$ 、 $-C(CH_3)(C_6H_5)-$ 、 $-C(C_6H_5)_2-$ 、などの炭素数が 6 ～ 20 の不飽和炭化水素基などから成る架橋部が挙げられる。この中でも、架橋部として好ましい態様は前記一般式 [1] における R^{13} 、 R^{14} の少なくとも 1 つは置換または無置換アリールであることが好ましい。

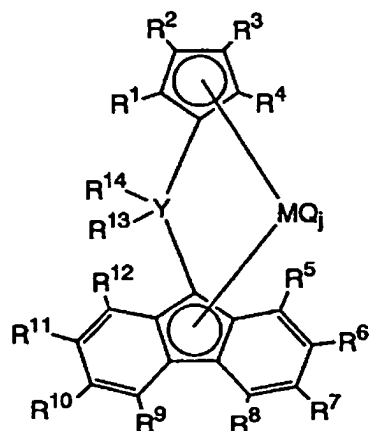
【0019】

好ましい架橋メタロセン化合物およびその例示

本発明のメタロセン化合物は、下記一般式 [1] で表される構造を持つ遷移金属化合物である。

【0020】

【化 2】



... [1]

【0021】

式[1]中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 R^5 から R^{12} は同時に水素ではない。MはTi、ZrまたはHfであり、好ましくはZrまたはHfである。Yは炭素であり、Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、jは1～4の整数である。

【0022】

$R^1 \sim R^{14}$ 、Y、Mについては既に詳説した通りである。式中、Qはハロゲン、炭素数が1～10の炭化水素基、または炭素数が10以下の中性、共役または非共役ジエン、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組み合わせで選ばれる。ハロゲンの具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり、炭化水素基の具体例としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、1,1-ジエチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1,1,2,2-テトラメチルプロピル、sec-ブチル、tert-ブチル、1,1-ジメチルブチル、1,1,3-トリメチルブチル、ネオペンチル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシル、1-メチル-1-シクロヘキシル等が挙げられる。炭素数が10以下の中性、共役または非共役ジエンの具体例としては、s-シス-またはs-トランス- η^4 -1,3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス- η^4 -1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス- η^4 -3-メチル-1,3-ペンタジエン、s-シス-またはs-トランス- η^4 -1,4-ジベンジル-1,3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス- η^4 -2,4-ヘキサジエン、s-シス-またはs-トランス- η^4 -1,3-ペンタジエン、s-シス-またはs-トランス- η^4 -1,4-ジトリル-1,3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス- η^4 -1,4-ビス(トリメチルシリル)-1,3-ブタジエン等が挙げられる。アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、tert-ブトキシ、フェノキシ等のアルコキシ基、アセテート、ベンゾエート等のカルボキシレート基、メシレート、トシレート等のスルホネート基等が挙げられる。孤立電子対で配位可能な中性配位子の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物、またはテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1、2-ジメトキシエタン等のエーテル類が挙げられる。jは1～4の整数であり、jが2以上の時は、Qは互いに同一でも異なってもよい。

【0023】

以下に、上記一般式[1]で表される第4族遷移金属化合物の具体例を示すが、特にこれによって本発明の範囲が限定されるものではない。

【0024】

ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-n-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-n-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-n-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

ジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジエチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ハフニウムジクロリド、シクロベンチリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)チタニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)チタニウムジクロリド、アダマンチリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)チタニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)チタニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)チタニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)チタニウムジクロリド、ジエチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)チタニウムジクロリド、または、上記記載化合物の「シクロペンタジエニル」を「(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)」や「(3,5-ジメチル-シクロペンタジエニル)」等変えた化合物なども同様に挙げられる。本発明のメタロセン化合物は上記例示化合物に何ら限定されるものではなく、請求項記載の要件を満たす全ての化合物を包含するものである。

【0025】

架橋メタロセン化合物をオレフィン重合用触媒に供する際の好ましい態様

次に本発明のオレフィン重合方法における触媒として用いられるメタロセン化合物の好ましい態様について説明する。

【0026】

本発明の架橋メタロセン化合物をオレフィン重合触媒として用いる場合、触媒成分は、
(A) 前記一般式[1]で表されるメタロセン化合物、
(B) (B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機オキシアルミニウム化合物、および(B-3) 架橋メタロセン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物、から選ばれる少なくとも1種の化合物から構成される。

【0027】

以下、各成分について具体的に説明する。

【0028】

(B-1) 有機金属化合物

本発明で用いられる(B-1) 有機金属化合物として、具体的には下記のような有機金属化合物が用いられる。

【0029】

一般式 $R^a R^b M^3$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 M^3 はMg、ZnまたはCdである。) で表される周期律表第2族または第12族金属のジアルキル化合物。

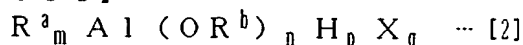
また、このような有機金属化合物(B-1)は、1種単独で用いてもよいし2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0030】

(B-2) 有機アルミニウム化合物

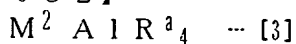
オレフィン重合用触媒を形成する(B-2) 有機アルミニウム化合物としては、例えば下記一般式[2]で表される有機アルミニウム化合物、下記一般式[3]で表される第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物、または有機アルミニウムオキシ化合物などを挙げることができる。

【0031】



(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+p+q=3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。このような化合物の具体例として、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムハイドライドを例示することができる。

【0032】

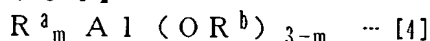


(式中、 M^2 はLi、NaまたはKを示し、 R^a は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示す。)で表される周期律表第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。このような化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などを例示することができる。

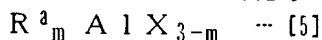
【0033】

上記一般式[2]で表される有機アルミニウム化合物としては、例えば下記一般式[4]、[5]、[6]、または[7]で表される化合物などを例示できる。

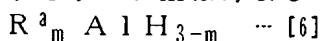
【0034】



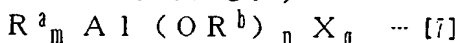
(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 m は好ましくは $1.5 \leq m \leq 3$ の数である。)



(式中、 R^a は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は好ましくは $0 < m < 3$ である。)



(式中、 R^a は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 m は好ましくは $2 \leq m < 3$ である。)



(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+q=3$ である。)

上記一般式[4]、[5]、[6]、または[7]で表されるアルミニウム化合物として、より具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリベンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ*n*-アルキルアルミニウム；トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ*tert*-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルベンチルアルミニウム、トリ3-メチルベンチルアルミニウム、トリ4-メチルベンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；ジイソプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；一般式 $(i-C_4H_9)_x Al_y(C_5H_7O)_z$ (式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \leq 2x$ である。)などで表されるイソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチル

アルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；一般式 $R^{2.5} Al(OR^b)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)などのアルキルアルミニウムアリーロキシド；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0035】

また、上記一般式[2]で表される化合物に類似する化合物も使用することができ、例えば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物として具体的には、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ などを挙げることができる。

【0036】

上記一般式[3]で表される化合物としては、例えば、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などを挙げることができる。

【0037】

また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、たとえばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組み合わせ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組み合わせなどを使用することもできる。

【0038】

これらのうち、有機アルミニウム化合物が好ましい。

【0039】

上記一般式[2]で表される有機アルミニウム化合物、または上記一般式[3]で表される第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0040】

(B-3) 有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で用いられる(B-3)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0041】

従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0042】

なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

【0043】

アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(B-2)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【0044】

これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。

【0045】

上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0046】

また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するA1成分がA1原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であるもの、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であるものが好ましい。これらの有機アルミニウムオキシ化合物(B-3)は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0047】

なお、トリメチルアルミニウムから調製されるアルミノキサンは、メチルアルミノキサンあるいはMAOと呼ばれ、特によく用いられる化合物である。

【0048】

アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

【0049】

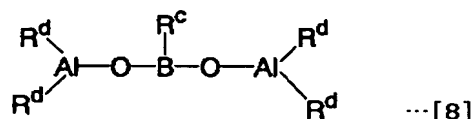
また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するA1成分がA1原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であり、ベンゼンに対して不溶性または難溶性である。

【0050】

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式[8]で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることができる。

【0051】

【化3】

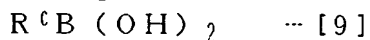


【0052】

(式中、 R^c は炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。 R^d は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。)

上記一般式[8]で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式[9]で表されるアルキルボロン酸と有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下に不活性溶媒中で、 -80°C ～室温の温度で1分～24時間反応させることにより製造できる。

【0053】



(式中、 R^c は前記と同じ基を示す。)

上記一般式[9]で表されるアルキルボロン酸の具体的なものとしては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、*n*-プロピルボロン酸、*n*-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、*n*-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、*n*-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0054】

このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、上記一般式[2]または[3]で表される有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【0055】

これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0056】

(B-4)前記第4族遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物

前記した第4族遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B-4)としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。

【0057】

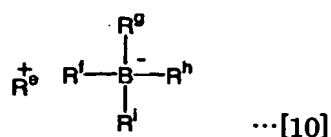
具体的には、ルイス酸としては、 BR_3 (R は、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。)で示される化合物が挙げられ、たとえばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(*p*-トリル)ボロン、トリス(*o*-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロン、トリメチルボロン、トリイソブチルボロンなどが挙げられる。

【0058】

イオン性化合物としては、たとえば下記一般式[10]で表される化合物が挙げられる。

【0059】

【化4】



【0060】

式中、 R^{e+} としては、 H^+ 、カルベニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘブチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。 $R^i \sim R^h$ は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。

【0061】

前記カルベニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルベニウムカチオン、トリス(メチルフェニル)カルベニウムカチオン、トリス(ジメチルフェニル)カルベニウムカチオンなどの三置換カルベニウムカチオンなどが挙げられる。

【0062】

前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリ(n-プロピル)アンモニウムカチオン、トリイソプロピルアンモニウムカチオン、トリ(n-ブチル)アンモニウムカチオン、トリイソブチルアンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン、N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン、ジイソプロピルアンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

【0063】

前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリス(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリス(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

【0064】

上記のうち、 R^e としては、カルベニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルベニウムカチオン、N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

【0065】

カルベニウム塩として具体的には、トリフェニルカルベニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリス(4-メチルフェニル)カルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリス(3,5-ジメチルフェニル)カルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどを挙げることができる。

【0066】

アンモニウム塩としては、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩などを挙げることができる。

【0067】

トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、たとえばトリエチルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラフェニルボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス(p-トリル)ボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス(o-トリル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(2,4-ジメチル

フェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(3,5-ジメチルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(4-トリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(o-トリル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラフェニルボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(p-トリル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(o-トリル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(2,4-ジメチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(3,5-ジメチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(4-トリフルオロメチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムなどが挙げられる。

【0068】

N,N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、たとえばN,N-ジメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、N,N-ジエチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N,N-ジエチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジエチルアニリニウムテトラキス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどが挙げられる。

【0069】

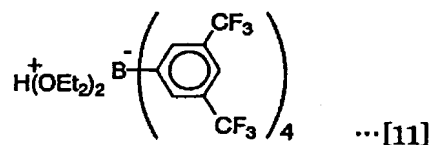
ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、たとえばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラフェニルボレートなどが挙げられる。

【0070】

さらに、フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N,N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、あるいは下記式[11]または[12]で表されるボレート化合物、または下記式[13]で表される活性水素を含むボレート化合物、または下記式[14]で表されるシリル基を含むボレート化合物などを挙げることできる。

【0071】

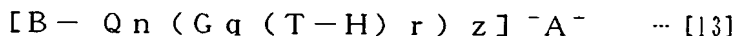
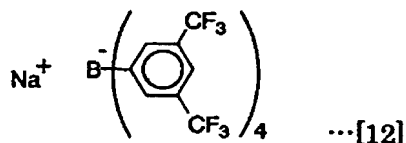
【化5】



(式中、Etはエチル基を示す。)

【0072】

【化6】



【0073】

式[13]中、Bはホウ素を表す。Gは多結合性ヒドロカーボンラジカルを表し、好ましい多結合性ヒドロカーボンとしては炭素数1～20を含むアルキレン、アリレン、エチレン、アルカリレンラジカルであり、Gの好ましい例としては、フェニレン、ビスフェニレン、ナフタレン、メチレン、エチレン、プロビレン、1,4-ブタジエン、p-フェニレンメチレンがあげられる。多結合性ラジカルGは $r+1$ の結合、すなわち一つの結合はボレートアニオンと結合し、Gのその他の結合 r は(T-H)基と結合する。 A^+ はカチオンである。

【0074】

上記式[13]中のTはO、S、 NR^j 、または PR^j を表し、 R^j はヒドロカルバニルラジカル、トリヒドロカルバニルシリルラジカル、トリヒドロカルバニルゲルマニウムラジカル、またはハイドライドを表す。 q は1以上の整数で好ましくは1である。T-Hグループとしては、-OH、-SH、-NR^jH、または-PR^jHが挙げられ、ここで R^j は炭素数1～18好ましくは炭素数1～10のヒドロカルビニルラジカルまたは水素である。好ましい R^j グループはアルキル、シクロアルキル、アリル、アリルアルキルまたは炭素数1～18を有するアルキルアリルである。-OH、-SH、-NR^jHまたは-PR^jHは、例えば、-C(O)-OH、-C(S)-SH-C(O)-NR^jH、及びC(O)-PR^jHでもかまわない。最も好ましい活性水素を有する基は-OH基である。Qは、ハイドライド、ジヒドロカルビルアミド、好ましくはジアルキルアミド、ハライド、ヒドロカルビルオキシド、アルコキシド、アリルオキシド、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルラジカルなどである。ここで $n+z$ は4である。

【0075】

上記式[13]の[B-Q_n(G_q(T-H)_r)_z]として、例えば、トリフェニル(ヒドロキシフェニル)ボレート、ジフェニル-ジ(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリフェニル(2,4-ジヒドロキシフェニル)ボレート、トリ(p-トリル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリス(2,4-ジメチルフェニル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリス(3,5-ジメチルフェニル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリス(3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(2-ヒドロキシエチル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ヒドロキシブチル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ヒドロキシシクロヘキシル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(4-(4-ヒドロキシフェニル)フェニル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(6-ヒドロキシ-2-ナフチル)ボレートなどが挙げられ、最も好ましくはトリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)ボレートである。さらに上記ボレート化合物の-OH基を-NHR^j(ここで、 R^j はメチル、エチル、t-ブチル)で置換したものも好ましい。

【0076】

ボレート化合物の対カチオンである A^+ としては、カルボニウムカチオン、トロピリウムカチオン、アンモニウムカチオン、オキソニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオンなどが挙げられる。またそれ自身が還元されやすい金属の陽イオンや有機金属の陽イオンも挙げられる。これらカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウムイオン、ジフェニルカルボニウムイオン、シクロヘプタトリニウム、インデニウム、トリエチルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、ジプロピルアンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウム、トリオクチルアンモニウム、N,N-ジメチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、2,4,6-ペンタメチルアンモニウム、N,N-ジメチルフェニルアンモニウム、ジ-*i*-プロピルアンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウム、トリフェニルホスホニウム、トリホスホニウム、トリジメチルフェニルホスホニウム、トリ(メチルフェニル)ホスホニウム、トリフェニルホスホニウムイオン、トリフェニルオキソニウムイオン、トリエチルオキソニウムイオン、ピリニウム、銀イオン、金イオン、白金イオン、銅イオン、パラジウムイオン、水銀イオン、フェロセニウムイオンなどが挙げられる。なかでも特にアンモニウムイオンが好ましい。

$[B-Qn(Gq(SiR^kR^lR^m)r)z]^-A^+ \cdots [14]$

【0077】

式[14]中、Bはホウ素を表す。Gは多結合性ヒドロカーボンラジカルを表し、好ましい多結合性ヒドロカーボンとしては炭素数1～20を含むアルキレン、アリレン、エチレン、アルカリレンラジカルであり、Gの好ましい例としては、フェニレン、ビスフェニレン、ナフタレン、メチレン、エチレン、プロピレン、1,4-ブタジエン、p-フェニレンメチレンがあげられる。多結合性ラジカルGは $r+1$ の結合、すなわち一つの結合はボレートアニオンと結合し、Gのその他の結合 r は $(SiR^kR^lR^m)$ 基と結合する。 A^+ はカチオンである。

【0078】

上記一般式中の R^k 、 R^l 、 R^m はヒドロカルバニルラジカル、トリヒドロカルバニルシリルラジカル、トリヒドロカルバニルゲルマニウムラジカル、水素ラジカル、アルコキシラジカル、ヒドロキシラジカルまたはハロゲン化合物ラジカル、を表す。 R^k 、 R^l 、 R^m は同一でも独立でも良い。Qは、ハイドライド、ジヒドロカルビルアミド、好ましくはジアルキルアミド、ハライド、ヒドロカルビルオキシド、アルコキシド、アリルオキシド、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルラジカルなどであり、さらに好ましくはペンタフルオロベンジルラジカルである。ここで $n+z$ は4である。

【0079】

上記式[14]中の $[B-Qn(Gq(SiR^kR^lR^m)r)z]^-$ として、例えば、トリフェニル(4-ジメチルクロロシリルフェニル)ボレート、ジフェニル-ジ(4-ジメチルクロロシリルフェニル)ボレート、トリフェニル(4-ジメチルメトキシシリルフェニル)ボレート、トリ(p-トリル)(4-トリエトキシシリルフェニル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ジメチルクロロシリルフェニル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ジメチルメトキシシリルフェニル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(4-トリメトキシシリルフェニル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(6-ジメチルクロロシリル-2ナフチル)ボレートなどが挙げられる。

【0080】

ボレート化合物の対カチオンである A^+ は 上記式[13]中の A^+ と同じものが挙げられる。

【0081】

ボラン化合物として具体的には、たとえばデカボラン(14)、ビス(トリ(n-ブチル)アンモニウム)ノナボレート、ビス(トリ(n-ブチル)アンモニウム)デカボレート、ビス(トリ(n-ブチル)アンモニウム)ウンデカボレート、ビス(トリ(n-ブチル)アンモニウム)ドデカボレート、ビス(トリ(n-ブチル)アンモニウム)デカクロロデカボレート、ビス(トリ(n-ブチル)アンモニウム)ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ドデカハイドライドドデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス(トリ(n-ブチル)アンモニウム)ビス(ドデカハイドライドドデカボレート)ニッケル酸塩(III)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0082】

カルボラン化合物として具体的には、たとえば4-カルバノナボラン(14)、1,3-ジカルバノナボラン(13)、6,9-ジカルバデカボラン(14)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン(13)、2,7-ジカルバウンデカボラン(13)、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムプロモ-1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(14)、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(12)、

トリ(n-ブチル)アンモニウム*i*-カルバウンデカボレート(13)、トリ(n-ブチル)アンモニウム*i*,8-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-*i*,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-*i*,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-*i*,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-*i*,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-*i*,8-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジブromo-*i*-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩；トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-*i*,3-ジカルバノナボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-*i*,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-*i*,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-*i*,8-ジカルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-*i*,8-ジカルバウンデカボレート)銅酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-*i*,8-ジカルバウンデカボレート)金酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-*i*,8-ジメチル-*i*,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-*i*,8-ジメチル-*i*,8-ジカルバウンデカボレート)クロム酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(トリブromoオクタハイドライド-*i*,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、トリス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-*i*-カルバウンデカボレート)クロム酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-*i*-カルバウンデカボレート)マンガン酸塩(IV)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-*i*-カルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-*i*-カルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(IV)などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0083】

尚、上記のような第4族遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B)は、2種以上混合して用いることができる。

重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

(1) 成分(A)を単独で重合器に添加する方法。

(2) 成分(A)をおよび成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。

【0084】

上記(2)の方法においては、各触媒成分の少なくとも2つ以上は予め接触されていてもよい。

【0085】

モノマー本発明において、重合反応に供給されるオレフィン、エチレンおよびα-オレフィンから選ばれる1種以上のモノマーである。α-オレフィンとしては、炭素原子数が3~20、好ましくは3~10の直鎖状または分岐状のα-オレフィン、たとえばプロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセなどである。また本発明の重合方法においては、炭素原子数が3~30、好ましくは3~20の環状オレフィン、たとえばシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン；極性モノマー、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビシクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物などのα、β-不飽和カルボン酸、およびこれらのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、亜鉛

塩、マグネシウム塩、カルシウム塩などの金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 *tert*-ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチルなどの α 、 β -不飽和カルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カブロン酸ビニル、カブリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステルなどの不飽和グリシジルなどを挙げることができる。また、ビニルシクロヘキサン、ジエンまたはポリエン；芳香族ビニル化合物、例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o,p*-ジメチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレンなどのモノもしくはポリアルキルスチレン；メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、*o*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、ジビニルベンゼンなどの官能基含有スチレン誘導体；および3-フェニルプロピレン、4-フェニルプロピレン、 α -メチルスチレンなどを反応系に共存させて重合を進めることもできる。

重合方法としては、公知の技術である溶媒を用いた溶液重合法や高温高压法等が挙げられる。

【0086】

溶液重合において用いられる不活性炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができる。オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

【0087】

上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、成分(A)は、反応容積1リットル当り、通常 10^{-9} ～ 10^{-1} モル、好ましくは 10^{-8} ～ 10^{-2} モルになるような量で用いられる。

【0088】

成分(B-1)は、成分(B-1)と、成分(A)中の全遷移金属原子(M)とのモル比〔(B-1)/M〕が通常0.01～5000、好ましくは0.05～2000となるような量で用いられる。成分(B-2)は、成分(B-2)中のアルミニウム原子と、成分(A)中の全遷移金属(M)とのモル比〔(B-2)/M〕が、通常10～5000、好ましくは20～2000となるような量で用いられる。成分(B-3)は、成分(B-3)と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比〔(B-3)/M〕が、通常1～100、好ましくは1～50となるような量で用いられる。

【0089】

また、このような溶液重合法での重合温度は、120℃以上の温度であれば特に限定されないが、重合温度が高い方が溶液粘度の低下および重合熱の除熱が容易となることから、重合温度は高い方がよく、通常120～300℃、好ましくは120～190℃の範囲である。重合圧力は、通常常圧～10MPaゲージ圧、好ましくは常圧～5MPaゲージ圧の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによっても調節することができる。さらに、使用する成分(B)の量により調節することもできる。水素を添加する場合、その量はオレフィン1kgあたり0.001～1000NL程度が適当である。

【0090】

これらの条件で製造されるオレフィン重合体には特に限定はないが、本方法で重合する

際、効果が顕著に現れる領域は密度 0.92 g/cm^3 以下で、 $\text{MFR}_{2.16/100}$ 以下の重合体を製造する場合であり、さらに好ましくは、密度 0.915 g/cm^3 以下で、 $\text{MFR}_{2.16/50}$ 以下を製造する場合は特に効果がある。

【0091】

(密度)

190°C に設定した神藤金属工業社製油圧式熱プレス機を用い、 100 kg/cm^2 の圧力で 0.5 mm 厚のシートを成形し（スパーサー形状： $240\times 240\times 0.5\text{ mm}$ 厚の板に $45\times 45\times 0.5\text{ mm}$ 、9個取り）、 20°C に設定した別の神藤金属工業社製油圧式熱プレス機を用い、 100 kg/cm^2 の圧力で圧縮することで冷却して測定用試料を作成した。熱板は 5 mm 厚のSUS板を用いた。

【0092】

このプレスシートを 120°C で1時間熱処理し、1時間かけて直線的に室温まで徐冷したのち、密度勾配管で測定した。

【0093】

(メルトフローレート ($\text{MFR}_{2.16}$))

ASTM D-1238の標準法に準拠し、 190°C 、 2.16 kg 荷重下で測定した数値である。

【0094】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【実施例1】

【0095】

十分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン800ミリリットル、1-オクテン200ミリリットルを装入し、系内の温度を 145°C に昇温した後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を 3 MPa-g に保ち、トリイソブチルアルミニウム 0.3 mmol 、 N,N -ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート 0.005 mmol およびジ（ p -トリル）メチレン（シクロペンタジエニル）（オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル）ジルコニウムジクロリド 0.001 mmol を窒素で圧入することにより重合を開始した。 150°C で30分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレンをバージした。得られたポリマー溶液を、 80°C で減圧下で一晩乾燥した。その結果、 $\text{MFR}_{2.16}$ が 1.13 g/10 min 、密度 0.893 g/cm^3 のエチレン-1-オクテン共重合体 68.0 g を得た。

【実施例2】

【0096】

十分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン800ミリリットル、1-オクテン200ミリリットルを装入し、系内の温度を 145°C に昇温した後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を 3 MPa-g に保ち、トリイソブチルアルミニウム 0.3 mmol 、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート 0.01 mmol およびジ（ p -トリル）メチレン（シクロペンタジエニル）（オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル）ジルコニウムジクロリド 0.002 mmol を窒素で圧入することにより重合を開始した。 150°C で30分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレンをバージした。得られたポリマー溶液を、 80°C で減圧下で一晩乾燥した。その結果、 $\text{MFR}_{2.16}$ が 2.09 g/10 min 、密度 0.893 g/cm^3 のエチレン-1-オクテン共重合体 81.2 g を得た。

【実施例3】

【0097】

十分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン800ミリリットル、1-オクテン200ミリリットルを装入し、系内の温度を 145°C に昇温

した後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を3 MPaに保ち、トリイソブチルアルミニウム0.3ミリモル、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート0.005ミリモルおよびジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド0.001ミリモルを窒素で圧入することにより重合を開始した。150℃で30分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレンをバージした。得られたポリマー溶液を、80℃で減圧で一晩乾燥した。その結果、 $MF R_{2.5}$ が0.67 g/10 min、密度0.894 g/cm³のエチレン-1-オクテン共重合体60.0 gを得た。

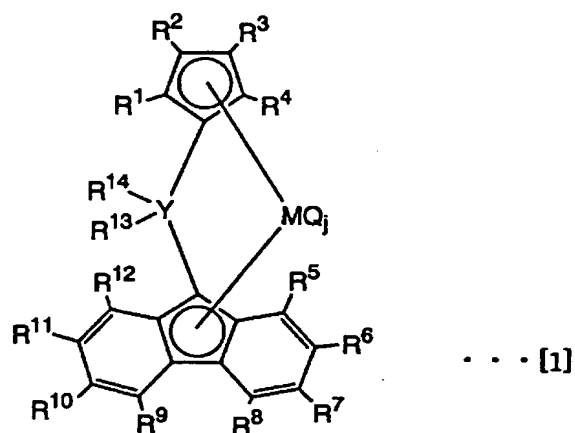
【書類名】要約書

【要約】

【課題】高温での重合条件下で高分子量な重合体が重合可能な触媒並びに重合方法を提供すること。

【解決手段】(A) 下記一般式 [1] で表される第IVB族遷移金属化合物、(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、(B-2) 前記第IVB族遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物と (B-3) 有機アルミニウム化合物、とから選ばれる少なくとも1種以上の化合物とからなるオレフィン重合用触媒の存在下にエチレンおよび α -オレフィンから選ばれる1種以上のモノマーを120℃以上の温度で重合することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

【化1】



【選択図】なし

出願人履歴

000005887

20031104

住所変更

東京都港区東新橋一丁目5番2号
三井化学株式会社